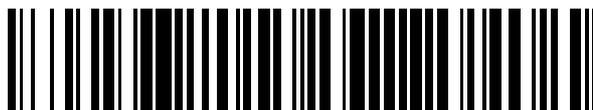


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 558 427**

51 Int. Cl.:

C07C 43/03 (2006.01)

C07C 41/06 (2006.01)

C07C 41/42 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.08.2008 E 08798613 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.11.2015 EP 2197825**

54 Título: **Método para producir éter amil etílico terciario**

30 Prioridad:

11.09.2007 US 853351

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

04.02.2016

73 Titular/es:

**CATALYTIC DISTILLATION TECHNOLOGIES
(100.0%)
10100 BAY AREA BOULEVARD
PASADENA, TEXAS 77504, US**

72 Inventor/es:

**BOYER, CHRISTOPHER, C.;
LOESCHER, MITCHELL, E.;
ROCK, KERRY, L.;
GROTEN, WILLIBRORD, A. y
MARASCHINO, MARIO, J.**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 558 427 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Método para producir éter amil etílico terciario

Antecedentes de la invención**Campo de la descripción**

- 5 Las realizaciones descritas en este documento se refieren en general a la producción de éteres alquílicos terciarios. Más específicamente, las realizaciones descritas en este documento se refieren a la producción de éter amil etílico terciario a partir de materiales de alimentación que contienen impurezas de nitrito, tales como acetonitrilo y propionitrilo.

Antecedentes

- 10 Las reacciones de eterificación son la reacción de olefinas, como isobutileno e isoamileno, u otros compuestos olefínicos, con un alcohol para formar el correspondiente éter. Por ejemplo, el isobutileno puede someterse a reacción con etanol para formar éter metil terc-butílico (MTBE).

- 15 Las reacciones de eterificación pueden contemplar la introducción de oxígeno en gasolina para producir combustibles reformulados de combustión más limpia. Por ejemplo, los éteres que se pueden mezclar con gasolina incluyen MTBE, éter etil terc-butílico (ETBE), éter amil metílico terciario (TAME), éter amil etílico terciario (TAEE) y éter hexil metílico terciario (THEME), entre otros. Los éteres no solamente introducen oxígeno en la gasolina, sino que además producen una mayor graduación octánica, pueden mejorar las características anti-detonantes de los combustibles del motor, y pueden reducir la concentración de componentes perjudiciales en los gases de escape.

- 20 Las reacciones de eterificación pueden también proporcionar materiales de alimentación de olefina de alta pureza. Por ejemplo, después de la eterificación de un material de alimentación de C₄ mixto para formar MTBE, la mezcla resultante que contiene éter puede separarse para recuperar el éter. El MTBE puede luego romperse para formar alcohol e isobutileno, que pueden separarse para dar como resultado un isobutileno de alta pureza. Las isoolefinas de alta pureza resultantes se pueden usar, por ejemplo, en procedimientos de polimerización que requieren un material de alimentación de alta pureza.

- 25 El procedimiento de eterificación por lo general utiliza resinas de intercambio iónico muy ácidas como catalizadores de eterificación, tales como polímeros orgánicos fuertemente ácidos. A medida que una molécula de isobutileno o isoamileno recibe alcohol en un sitio catalizador activo, tiene lugar la reacción entre la olefina y el alcohol, formando rápidamente éter.

- 30 La actividad del catalizador para las reacciones de eterificación es una función de la carga del ácido o la capacidad de la resina. Esta funcionalidad no es lineal: una pérdida de 20% de sitios ácidos en el catalizador resulta en aproximadamente 50% de pérdida de actividad para la conversión al éter. Por ende, es importante minimizar la desactivación del catalizador. La pérdida de actividad catalítica puede ser causada por la adsorción de compuestos básicos o iones metálicos, el bloqueo de los sitios activos por productos poliméricos, la reacción con compuestos acetilénicos en la alimentación, o la separación de grupos funcionales de la resina debido a la operación a largo plazo a temperaturas por encima de 115,56 °C (240°F). Las dos últimas causas son afectadas por las condiciones operativas del reactor de eterificación. La fuente principal de pérdida de actividad es típicamente el ingreso de sustancias tóxicas en la unidad junto con los materiales de alimentación. Las sustancias tóxicas para el catalizador incluyen compuestos básicos, tales como amoníaco, aminas, soda cáustica y nitrilos, por ejemplo. En particular, se ha descubierto que los nitrilos, tales como acetonitrilo (ACN) y propionitrilo (PN), desactivan el catalizador. Algunos estudios han demostrado que los nitrilos se transforman en compuestos de nitrógeno básico que son sustancias tóxicas para el catalizador, como se describe en la patente de Estados Unidos núm. 5.675.043. Independientemente de la sustancia tóxica real, en general no se desea que los nitrilos o sus derivados se alimenten al recipiente de la reacción de eterificación debido al potencial de desactivación del catalizador.

- 45 En aplicaciones de refinería, la fuente más grande de material de alimentación hidrocarbonado que contiene isoolefinas es la corriente de la unidad de craqueo catalítico fluido (FCCU). Ciertos C₄ y C₅ también se obtienen de fluido o unidades de coquificación retardadas. Los nitrilos formados en estas unidades ingresan en el procedimiento de eterificación con la corriente de alimentación de hidrocarburos. La cantidad de nitrilo en la alimentación varía con la gravedad de la operación del desintegrador catalítico, la fuente del petróleo bruto y el catalizador empleado en la FCCU.

- 50 Se ha descubierto que el propionitrilo es un problema particular en la corriente de C₅. A diferencia de otras sustancias tóxicas de alimentación que pueden desactivar el catalizador en un modo de flujo pistón a través del lecho del catalizador, el mecanismo de desactivación de nitrilos no es inmediato. En cambio, produce una desactivación difusa a través de todo el lecho. Con el propósito de obtener longitudes de recorrido adecuadas con el catalizador, es importante minimizar el contacto del catalizador con las sustancias tóxicas, incluidos nitrilos.

Los procedimientos de eterificación incluyen sistemas de reacción de lecho fijo, sistemas de destilación catalítica y combinaciones de reactores de lecho fijo y destilación catalítica, entre otros. Dichos procedimientos se describen en las patentes de Estados Unidos núm. 5.238.541, 5.489.719, 5.491.267, 6.037.502, 5.446.231, 5.536.886, 6.583.325, 5.166.454 y 5.188.725, entre otras.

5 Muchas de las patentes anteriormente mencionadas, que describen procedimientos de eterificación, reconocen la necesidad de minimizar el contacto entre los catalizadores de eterificación y los nitrilos. Se han propuesto varios procedimientos para eliminar los nitrilos de la alimentación de la unidad de eterificación. Por ejemplo, las patentes de Estados Unidos núm. 5.569.790, 5.672.772, 5.847.230, 6.037.502, 6.118.037, 6.278.029 describen procedimientos de eterificación en los que los nitrilos son extraídos de las corrientes hidrocarbonadas de C₄ y C₅ lavando la corriente de hidrocarburo con agua y/o alcoholes para extraer los nitrilos en la fase acuosa. No obstante, como se observó en las patentes de Estados Unidos núm. 5.446.231 y 6.019.887, el lavado con agua puede ser ineficiente para extraer nitrilos, especialmente propionitrilo.

15 Otros procedimientos para proteger los catalizadores de eterificación contra desactivación con nitrilos incluyen extracción de disolvente, hidrogenación selectiva de dienos, hidrólisis, hidrogenación de nitrógeno y compuestos que contienen azufre, lechos protectores reactivos, unidades de eliminación de nitrógeno y adsorción, cada uno antes de la eterificación. Otros procedimientos incluyen integrar los catalizadores para uso en FCC y procedimientos de eterificación, o usar otros procedimientos que proveen lechos del catalizador que pueden regenerarse, como esterificación, seguidos de etapas de reacción subsiguientes. Los ejemplos de estos procedimientos se pueden hallar, por ejemplo, en las patentes de Estados Unidos núm. 5.015.782, 5.166.454, 5.188.725, 5.352.848, 5.414.183, 20 5.491.267, 6.019.887, 6.118.037 y 7.025.872. Con respecto a los lechos protectores, no obstante, como se observó en las patentes de Estados Unidos núm. 5.292.993 y 6.197.163, la eliminación de la sustancia tóxica del catalizador puede ser insuficiente, o ciertas sustancias tóxicas del catalizador pueden filtrarse por un lecho protector convencional.

25 Otro procedimiento para proteger a los catalizadores de eterificación de desactivación con nitrilos incluye la destilación azeotrópica de los reaccionantes, hidrocarburos y alcoholes, antes del reactor de eterificación. Por ejemplo, la destilación azeotrópica de metanol se describe en las patentes de Estados Unidos núm. 5.238.541, 5.292.993, 5.453.550, 5.446.231 y 6.197.163. Por ejemplo, en la patente 5.238.541, la corriente de hidrocarburos que contiene isoolefinas se pone en contacto con alcohol y la mezcla se destila. Como consecuencia de los azeotropos formados en la mezcla, los hidrocarburos se pueden eliminar de la parte superior con algo de alcohol, 30 mientras que los nitrilos, el alcohol y los hidrocarburos más pesados se eliminan de los residuos del fondo, lo que produce que el material de alimentación hidrocarbonado, tomado principalmente como residuos superiores, se extraiga sustancialmente libre de nitrilos.

La mezcla de alcohol / hidrocarburo puede usarse luego como alimentación directa a la unidad de eterificación, ya que el alcohol es un reaccionante en el proceso.

35 En la patente de Estados Unidos núm. 5.446.231 ('231), una corriente de hidrocarburos que contiene nitrilos se pone en contacto con una mezcla de metanol y agua para extraer los nitrilos. La mezcla resultante de agua, metanol y nitrilos se destila luego para recuperar agua como residuos del fondo y metanol contaminado con nitrilo como residuos de la parte superior. Los hidrocarburos, habiendo disminuido el contenido de nitrilo, pueden entonces alimentarse a un reactor de eterificación.

40 En una realización de la patente '231, la mezcla de metanol y nitrilo se alimenta a un reactor de destilación catalítica a un punto inferior a la zona del catalizador. El metanol forma un azeotropo con los hidrocarburos y se destila en la zona del catalizador. Los nitrilos no ingresan en el azeotropo metanol-hidrocarburo y permanecen en el producto etéreo, se recogen de la parte inferior del reactor de destilación catalítica. El efecto neto consiste en mantener los nitrilos fuera de contacto con el catalizador de la resina de cationes y regresarlos a la corriente después de la 45 conversión al éter de octano superior, extendiendo así la vida del catalizador.

En una realización separada, el documento '231 describe que las mezclas de etanol y agua se pueden usar eficazmente para la extracción de propionitrilo de una fracción de C₅. El documento '231 describe también que el propionitrilo debe ser eliminado del etanol antes de reciclarlo al reactor catalítico con el fin de proteger el catalizador. Con el uso de mezclas de etanol y agua, el documento '231 indica que la hidrogenación de los nitrilos a aminas sería 50 apropiada. Por tanto, si bien el metanol contaminado con nitrilo puede alimentarse al reactor de la columna de destilación, el documento '231 indica que el etanol contaminado con nitrilo no debe alimentarse al reactor de la columna de destilación.

En general, como se analizó anteriormente, estas y otras referencias describen que no es conveniente alimentar nitrilos al recipiente de reacción de eterificación debido a un mayor potencial de desactivación del catalizador. Para 55 prevenir la desactivación del catalizador debido a los nitrilos, muchos de los procedimientos anteriormente descritos pueden incluir una cantidad importante de reactores y separadores (una gran cantidad de piezas), lo que se traduce en altos costes de capital, mayor complejidad de los procedimientos en general y mayores costes operativos (energía, materia prima, purificación); que pueden resultar en una menor concentración de alimentación de olefinas; y/o, como ya se describió, puede ser ineficiente para desactivar los contaminantes/eliminar propionitrilo.

Por consiguiente, existe la necesidad de un procedimiento para producir éteres de corrientes de hidrocarburos C_4 a C_6 , en donde el procedimiento pueda tener una cantidad de piezas reducida, pueda evitar eficazmente la desactivación de los catalizadores de eterificación y/o pueda proporcionar una alternativa económica a los procedimientos de eterificación de la técnica anterior.

5 Compendio de la descripción

En un aspecto, las realizaciones descritas en este documento se refieren a un procedimiento para la producción de éteres terciarios. El procedimiento incluye: alimentar una corriente de hidrocarburos que comprende isoolefinas y propionitrilo a un sistema reactor de columna de destilación que contiene por lo menos una zona de reacción de eterificación que contiene un catalizador de eterificación; alimentar un mono alcohol de C_2 a C_6 o una mezcla de este al reactor de columna de destilación; concurrentemente en el sistema reactor de columna de destilación: someter a reacción una porción de las isoolefinas con una porción de los alcoholes para formar un éter terciario; y separar el éter terciario de las isoolefinas sin reaccionar; retirar el éter terciario y el propionitrilo como residuos del fondo del sistema reactor de la columna de destilación; retirar las isoolefinas sin reaccionar como residuos de la parte superior del sistema reactor de columna de destilación; y mantener un perfil de concentración de alcohol seleccionado en el sistema reactor de columna de destilación, por ejemplo, menos de 25 por ciento del propionitrilo en la alimentación entra en contacto con el catalizador de eterificación en la zona de la reacción de eterificación.

Las realizaciones del procedimiento se definen en las reivindicaciones anejas.

Otros aspectos y ventajas serán obvios a partir de la siguiente descripción y de las reivindicaciones anejas.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es un diagrama de flujo simplificado de un sistema reactor de destilación catalítica de acuerdo con las realizaciones descritas en este documento.

La Figura 2 es un diagrama de flujo simplificado de un sistema reactor de destilación catalítica de acuerdo con las realizaciones descritas en este documento.

La Figura 3 presenta los resultados de una destilación Oldershaw para una mezcla que contiene los componentes que pueden estar presentes en las realizaciones de un procedimiento de eterificación de acuerdo con las realizaciones descritas en este documento.

La Figura 4 presenta los resultados de una destilación Oldershaw para una mezcla que contiene los componentes que pueden estar presentes en las realizaciones de un procedimiento de eterificación de acuerdo con las realizaciones descritas en este documento.

La Figura 5 presenta los resultados operativos de un procedimiento de eterificación de acuerdo con las realizaciones descritas en este documento.

Descripción detallada

En un aspecto, las realizaciones descritas en este documento se refieren a un procedimiento de eterificación, en donde un material de alimentación que contiene hidrocarburos y nitrilos, incluido propionitrilo, se alimenta a un sistema reactor de destilación catalítica junto con alcoholes de C_2 a C_6 . El procedimiento de eterificación se puede implementar en un modo tal que esencialmente nada del propionitrilo entra en contacto con el catalizador de eterificación.

El solicitante sorprendentemente ha descubierto que, contrariamente a las descripciones de la técnica anterior, las condiciones del procedimiento de eterificación se pueden seleccionar para proporcionar la eterificación eficaz de isoolefinas C_4 a C_6 con etanol o alcoholes superiores, y desactivación limitada o insignificante del catalizador debido a los nitrilos. Las realizaciones de los procedimientos de eterificación descritas en este documento pueden proporcionar uno o más de vida extendida del catalizador, flexibilidad del procedimiento y cantidad reducida de piezas, que pueden tener como consecuencia una reducción en los costes de capital, un sistema de reacción menos complicado y una reducción en los costes operativos, entre otros beneficios.

Dentro del alcance de la presente solicitud, la expresión "sistema reactor de destilación catalítica" representa un aparato en el que la reacción de eterificación y la separación de los productos tienen lugar por lo menos parcialmente en forma simultánea. El aparato puede comprender un reactor de columna de destilación catalítico convencional, en donde la reacción y la destilación tienen lugar en forma concurrente bajo condiciones de punto de ebullición, o una columna de destilación combinada con por lo menos un reactor lateral, en donde el reactor lateral se puede programar para que funcione como un reactor de fase líquida o un reactor de punto de ebullición. Si bien se pueden preferir ambos sistemas reactores de destilación catalítica descritos frente a la reacción de fase líquida convencional seguida por separaciones, un reactor de columna de destilación catalítica puede tener las ventajas de reducción de la cantidad de piezas, reducción de costes de capital, incremento de la productividad del catalizador por libra de catalizador, eliminación eficiente de calor (el calor de la reacción puede ser absorbido en el calor de la

vaporización de la mezcla), y un potencial de alteración del equilibrio. Las columnas de destilación de muros divididos, en donde por lo menos una sección de la columna de muros divididos contiene una estructura de destilación catalítica, también se pueden utilizar, y se consideran los "sistemas reactores de destilación catalítica" de la presente invención.

- 5 Como se describió anteriormente, las realizaciones descritas en este documento se refieren a la eterificación de hidrocarburos olefínicos, sometiendo a reacción olefinas con un alcohol, empleando un catalizador de eterificación. Cada uno de estos componentes se describe en más detalle a continuación, seguido de la descripción de las realizaciones del proceso de eterificación descrito en este documento.

Alimentación de hidrocarburos

- 10 Los materiales de alimentación de hidrocarburos para uso en las realizaciones del procedimiento de eterificación descrito en este documento pueden incluir C₃ a C₉ e hidrocarburos superiores. Por ejemplo, los sistemas de refinería usualmente se separan por destilación fraccionada. Una reducción ligera de nafta es una de dichas corrientes de refinería, y debido a que a menudo contienen compuestos que están muy cercanos en los puntos de ebullición, las separaciones no son precisas. Por lo tanto, una corriente de C₅, por ejemplo, puede incluir C₄ y hasta C₈ y superiores. Estos componentes pueden estar saturados (alcano), insaturados (mono-olefinas) y poli-insaturados (diolefinas, por ejemplo). Además, los componentes pueden ser cualquiera o todos los diversos isómeros de los compuestos individuales. Dicha mezcla puede fácilmente contener 150 a 200 componentes, incluidos los contaminantes de nitrilo. Se pueden usar otras corrientes hidrocarbonadas de átomos de carbono C₄ a C₉ en las realizaciones descritas en este documento.
- 15
- 20 En algunas realizaciones, los materiales de alimentación de hidrocarburos pueden incluir un corte de C₄, que puede incluir C₃ a C₅ o hidrocarburos superiores (es decir, C₆₊), incluidos olefinas y contaminantes de nitrilo. En otras realizaciones, los materiales de alimentación de hidrocarburos pueden incluir un corte C₅, que puede incluir C₄ a C₈ o hidrocarburos superiores, incluidos olefinas y los contaminantes de nitrilo. En otras realizaciones, los materiales de alimentación de hidrocarburos pueden incluir un corte C₆, que puede incluir C₄ a C₉ o hidrocarburos superiores, incluidos olefinas y los contaminantes de nitrilo. En diversas otras realizaciones, los materiales de alimentación de hidrocarburo pueden incluir mezclas de uno o más de hidrocarburos C₄, C₅, C₆ y C₇₊, en donde la mezcla incluye compuestos olefínicos y contaminantes de nitrilo. Las corrientes anteriormente descritas pueden incluir corrientes de C₄ a C₇, fracciones de gasolina, gasolina FCC, gasolina de la unidad de coquificación y otras corrientes de refinería que tienen propiedades similares.
- 25
- 30 Los compuestos saturados incluidos en las corrientes de hidrocarburo anteriormente descritas pueden incluir diversos isómeros de butano, diversos isómeros de pentano y diversos isómeros de hexano, entre otros, por ejemplo. Los compuestos olefínicos incluidos en las corrientes de hidrocarburo anteriormente descritas pueden incluir isobutileno, diversos isómeros de penteno y diversos isómeros de hexeno, entre otros, por ejemplo. En algunas realizaciones, las corrientes de hidrocarburo pueden derivar de cualquier fuente, y pueden incluir una
- 35 concentración de 1 a 35 por ciento en peso de isoolefinas eterificables; una concentración de 10 a 30 por ciento en peso de isoolefinas en otras realizaciones; y una concentración de 15 a 25 por ciento en peso de isoolefinas incluso en otras realizaciones.

- Otras realizaciones descritas en este documento se pueden aplicar ampliamente a la producción de una gran variedad de éteres a partir de un número de materiales de alimentación diferentes. Los éteres primarios que resultan
- 40 en los procedimientos descritos en esta memoria pueden incluir éter de amilo terciario, butilo terciario y hexilo terciario. Si el procedimiento de eterificación es uno para la producción de éteres butílicos, la corriente de alimentación típica consistirá en una mezcla de isómeros C₄ que comprende isobutano, isobutileno, butano normal, 1-buteno y 2-buteno. Si el procedimiento es uno para la producción de éteres amílicos, los componentes de la corriente de alimentación incluirán 3-metil-1-buteno, isopentano, 1-penteno, 2-metil-1-buteno, pentano normal, trans-2-penteno, cis-2-penteno y 2-metil-2-buteno en una distribución típica de isómeros. Si bien está disponible una diversidad de fuentes para proveer dichas corrientes de alimentación de hidrocarburos, las fuentes más comunes para las corrientes de alimentación de estos procedimientos son corrientes de hidrocarburo craqueado ligero de una unidad de FCC o una corriente de C₄ de una unidad de coquificación a vapor después de la extracción de butadieno. En una realización, la corriente de alimentación de eterificación de la presente invención comprende isoamileno, que puede incluir tanto los isómeros reactivos (2-metil-1-buteno y 2-metil-2-buteno) y el isómero no reactivo (3-metil-1-buteno).
- 45
- 50

- Las corrientes de hidrocarburo utilizadas en algunas realizaciones pueden incluir propionitrilo a una concentración de 1 ppm o más. En otras realizaciones, las corrientes de hidrocarburo pueden incluir propionitrilo a una concentración de 2 ppm o más; 5 ppm o más en otras realizaciones; 10 ppm o más incluso en otras realizaciones; 20 ppm o más
- 55 en otras realizaciones; y 50 ppm o más incluso en otras realizaciones.

Alcoholes

Los alcoholes útiles en las realizaciones descritas en este documento pueden incluir alcoholes C₂ a C₆ primarios y secundarios. El término "alcohol" incluye alcoholes de alquilo inferior capaces de formar azeotropos con los

hidrocarburos saturados e insaturados, en particular los hidrocarburos C₃ a C₇, del material de alimentación hidrocarbonado. Los ejemplos de alcoholes útiles en las realizaciones descritas en este documento incluyen etanol, n-propanol, i-propanol, n-butanol, i-butanol y t-butanol. En algunas realizaciones, se puede utilizar metanol en combinación con uno o más de los alcoholes C₂₊.

5 Catalizador

Cualquier catalizador normalmente utilizado en los procedimientos de eterificación se puede usar en las realizaciones descritas en este documento. Las resinas de intercambio de cationes convencionales y/o zeolitas se pueden usar en diversas realizaciones. Por lo tanto, la resina puede contener grupos de ácido sulfónico y puede obtenerse por polimerización o copolimerización de compuestos de vinilo aromáticos seguida de sulfonación. Los ejemplos de compuestos de vinilo aromáticos adecuados para preparar polímeros y copolímeros incluyen: estireno, 10 vinil tolueno, vinil naftaleno, vinil etil-benceno, metil estireno, vinil clorobenceno y vinil xileno. La resina de intercambio de cationes ácidos puede contener ciertos grupos de ácido sulfónico 1.3 a 1.9 por núcleo aromático. En algunas realizaciones, las resinas se pueden basar en copolímeros de compuestos de monovinilo aromáticos con compuestos de polivinilo aromáticos en los que el contenido de polivinil benceno es entre aproximadamente 1 y 20 15 por ciento en peso del copolímero. La resina de intercambio iónico puede tener un tamaño granular de aproximadamente 0,15 a 1 mm en algunas realizaciones. Además de las resinas anteriores, se pueden emplear las resinas de ácido perfluorosulfónico, que son copolímeros de sulfonil fluorovinil etilo y fluorocarbono.

Los catalizadores útiles en los procedimientos de eterificación descritos en este documento pueden contener una zeolita, a veces denominada de poro medio o de tipo ZSM-5. En otras realizaciones, la zeolita puede ser una zeolita 20 de metalosilicato ácido selectiva, con forma de poro medio seleccionada del grupo que consiste en ZSM-5, ZSM-11, ZSM-12, ZSM-22, ZSM-23, ZSM-35, ZSM-50, MCM-22, además de zeolita de poros más grandes Y y zeolita Beta. Los cationes originales asociados con las zeolitas que se utilizan en este documento se pueden reemplazar por una amplia variedad de otros cationes de acuerdo con técnicas conocidas en la materia, p. ej., por intercambio iónico. Los cationes de reemplazo típicos incluyen hidrógeno, amonio, alquil amonio y cationes metálicos, y sus mezclas. 25 En el caso de cationes de metal, se pueden emplear los metales de los Grupos IB a VIIIA de la Tabla Periódica, incluidos a modo de ejemplo hierro, níquel, cobalto, cobre, zinc, paladio, calcio, cromo, tungsteno, molibdeno, metales térreos raros. Estos metales también pueden estar presentes en la forma de sus óxidos.

En otras realizaciones, los catalizadores de eterificación para los reaccionantes de isoalqueno incluyen ácidos minerales tales como ácido sulfúrico, trifluoruro de boro, ácidos fosfórico sobre kieselguhr, zeolitas modificadas con 30 fósforo, heteropoliácidos y diversas resinas sulfonatadas. Estos catalizadores de tipo resina pueden incluir los productos de reacción de fenolformaldehído y ácido sulfúrico y resinas de poliestireno sulfonatadas, incluidas aquellas reticuladas con divinilbenceno. Un catalizador de eterificación particular es una forma de ácido macroporoso de una resina de intercambio iónico sulfónica tal como una resina de estireno y divinilbenceno sulfonatada, como se describe en la patente de Estados Unidos núm. 2.922.822, que tiene un grado de reticulación de aproximadamente 5 a 60%. Las resinas especializadas se han descrito en la técnica e incluyen copolímeros de sulfonil fluorovinil éter y fluorocarbonos, como se describe en la patente de Estados Unidos núm. 3.489.243. Otra 35 resina especialmente preparada consiste en los intercambiadores de cationes modificados con SiO₂ descritos en la patente de Estados Unidos núm. 4.751.343. La estructura macroporosa de una resina adecuada se describe en detalle en la patente de Estados Unidos núm. 5.012.031 como con un área de superficie de por lo menos aproximadamente 400 m²/g, un volumen de poro de aproximadamente 0,6 a 2,5 ml/g, y un diámetro de poro medio de 40 a 1000 Angstroms. Se contempla que el procedimiento en cuestión podría llevarse a cabo usando una resina que contiene metales, la cual contiene uno más metales de los subgrupos VI, VII o VIII de la Tabla Periódica, tales como cromo, tungsteno, paladio, níquel, cromo, platino o hierro, como se describe en la patente de Estados Unidos 40 núm. 4.330.679. Se puede obtener más información sobre catalizadores de eterificación adecuados consultando las patentes de Estados Unidos núm. 2.480.940, 2.922.822 y 4.270.929.

En algunas realizaciones, una estructura de destilación catalítica para uso en el presente documento incluye disponer las partículas de resina de intercambio catiónico en una pluralidad de sacos en una correa de tela, 50 soportada en el reactor de la columna de destilación por alambre tejido de acero inoxidable, serpenteando ambos en forma helicoidal. Esto permite los flujos requeridos y previene la pérdida de catalizador. La tela puede ser de cualquier material inerte a la reacción, como algodón, lino, fibra de vidrio o TEFLON. Las patentes de Estados Unidos núm. 4.302.356, 4.443.559 y 5.730.843 describen estructuras que son útiles como estructuras de destilación.

Reacciones de eterificación

Como se describió anteriormente, las isoolefinas y los alcoholes se pueden someter a reacción para formar éteres. Los ejemplos de éteres formados en las realizaciones de la presente invención pueden incluir: alcohol etil terci- 55 butílico (ETBE), el producto de reacción de isobutileno y etanol; éter amil etílico terciario (TAEE), el producto de reacción de isoamileno y etanol; éter hexil etílico terciario (THEE), el producto de reacción de diversas isoolefinas C₆ con etanol; así como también las contrapartidas de propilo, butilo amilo y hexilo, que resultan de la reacción de la isoolefina con alcoholes C₃ a C₆. En algunas realizaciones, tales como aquellas en las que se usa una mezcla de alcoholes, incluido metanol, los éteres producidos pueden incluir éteres metílicos formados por reacción de las 60 isoolefinas con metanol.

Sistemas reactores de columna de destilación

Los sistemas reactores de columna de destilación útiles en las realizaciones descritas en este documento se ilustran en la Figura 1 y en la Figura 2. El experto en la técnica reconocería que las válvulas, bombas, herramientas y otros artículos necesarios para el funcionamiento se omiten para fines de simplificar los diagramas de flujo presentados.

5 Haciendo referencia inicialmente a la Figura 1, se ilustra un sistema reactor de columna de destilación 5 de acuerdo con algunas realizaciones. La corriente de hidrocarburos 10 que contiene nitrilos puede ser alimentada a un reactor de columna de destilación 12. La ubicación de la alimentación de la corriente de hidrocarburos 10 puede estar en cualquier etapa debajo de una región que contiene el catalizador 14. Las isoolefinas contenidas en la corriente de hidrocarburos 10 pueden reaccionar con alcoholes en la región que contiene el catalizador 14 para producir éteres. 10 El reactor de columna de destilación 12 puede incluir un intercambiador de calor 16 y un sistema superior 17, donde cada uno proporciona control del tráfico de líquido y de vapor en el reactor de la columna de destilación 12. El sistema reactor de columna de destilación 5 puede ser operado en un modo tal que los nitrilos contenidos en la corriente de hidrocarburos 10 salgan del reactor de columna de destilación 12, junto con hidrocarburos más pesados contenidos en la corriente hidrocarbonada 10 y los éteres formados debido a la reacción de las olefinas y los 15 alcoholes, en la corriente de residuos de la parte inferior 18. Los hidrocarburos ligeros, incluidos alcanos y olefinas sin reaccionar, se pueden condensar en el sistema superior 17 y recuperarse en la corriente de residuos de la parte superior 20 o reciclarse como reflujo hacia la parte superior del reactor de la columna de destilación 12.

Se pueden alimentar alcoholes al reactor de la columna de destilación 12 junto con la corriente hidrocarbonada 10, o se pueden alimentar por separado (no se muestra) a un lugar distinto del reactor de la columna de destilación 12, 20 incluidas las etapas de arriba o de abajo del punto de alimentación de la corriente de alimentación de hidrocarburos 10. Debido a los azeotropos que se pueden formar entre los alcoholes y los distintos hidrocarburos y éteres, así como también a las condiciones operativas seleccionadas, los alcoholes pueden estar presentes tanto en la corriente de los residuos del fondo 18 como en la corriente de los residuos superiores 20.

Haciendo referencia ahora a la Figura 2, se ilustra un sistema reactor de columna de destilación 25 de acuerdo con 25 otras realizaciones, en donde los componentes similares se indican con la misma numeración. La corriente de hidrocarburos 10 que contiene nitrilos puede alimentarse a una columna de destilación 32. Un intercambiador de calor 16 puede estar en comunicación fluida con la parte inferior de la columna de destilación 32, y el sistema superior 17 puede estar en comunicación fluida con la parte superior de la columna de destilación 32, en donde cada uno puede proveer control del tráfico de vapor y de líquido dentro de la columna de destilación 32. La columna de 30 destilación 32 puede incluir bandejas de válvulas, bandejas de tamiz, bandejas de campanas de borboteo, empaquetado, empaquetado estructurado, empaquetado aleatorio u otras estructuras conocidas por el experto en la técnica para llevar a cabo destilaciones.

Se puede retirar un arrastre de líquido 34 de la columna en una etapa encima de la ubicación de alimentación de la corriente de hidrocarburos 10. El arrastre de líquido 34, que contiene olefinas y alcoholes, puede luego alimentarse a 35 un reactor de eterificación 36, que contiene el catalizador de eterificación, para producir éteres. Los éteres, compuestos inertes y alcoholes y olefinas sin reaccionar se pueden recuperar en una corriente de productos mixtos 38, que puede luego volver a alimentarse a la columna de destilación 32 en un punto debajo de la ubicación del arrastre de líquido 34.

El sistema reactor de columna de destilación 25 puede operarse en un modo tal que los nitrilos contenidos en la corriente de hidrocarburos 10 salgan de la columna de destilación 32, junto con hidrocarburos más pesados contenidos en la corriente de hidrocarburos 10 y los éteres formados debido a la reacción de las olefinas y los 40 alcoholes, en la parte inferior de la corriente 18. Los hidrocarburos ligeros, incluidos alcanos y olefinas sin reaccionar, se pueden condensar en un sistema superior 17 y recuperarse en la corriente de los residuos superiores 20.

Los alcoholes se pueden alimentar a la columna de destilación 32 junto con una corriente de hidrocarburos 10, o se pueden alimentar a una ubicación distinta en la columna de destilación 32, incluidas las etapas arriba o debajo del punto de alimentación de la corriente de alimentación de hidrocarburos 10. Debido a los azeotropos que se pueden formar entre los alcoholes y los diversos hidrocarburos, así como también a las condiciones operativas, los alcoholes pueden estar presentes tanto en la corriente de los residuos del fondo 18 como en la corriente de los residuos de la 45 parte superior 20.

En una realización más específica, los sistemas reactores de columna de destilación anteriormente descritos se pueden usar para producir éteres amílicos terciarios. Haciendo referencia nuevamente a la Figura 1, una corriente de hidrocarburos 10 que contiene un corte de C₅ y nitrilos se puede alimentar a un reactor de columna de destilación 12. Como se describió previamente, el corte de C₅ puede incluir isómeros de pentano e isómeros de penteno, 55 incluidos isómeros reactivos y no reactivos. La ubicación de la alimentación de la corriente de hidrocarburos 10 puede ser en cualquier etapa debajo de una región que contiene el catalizador 14. Las isoolefinas contenidas en la corriente hidrocarbonada 10 pueden reaccionar con etanol en la región que contiene el catalizador 14 para producir éteres amil etílicos terciarios. El reactor de columna de destilación 12 puede incluir un intercambiador de calor 16 y

un sistema superior 17, en donde cada uno provee el control del tráfico de líquido y vapor en el reactor de columna de destilación 12.

El sistema reactor de columna de destilación 5 puede ser operado en un modo tal que los nitrilos contenidos en la corriente de hidrocarburos 10 salen del reactor de columna de destilación 12, junto con cualquier hidrocarburo más pesado contenido en la corriente de hidrocarburos de corte C₅ 10 y los éteres formados debido a la reacción de las olefinas y los alcoholes, en la corriente de los residuos del fondo 18. Los hidrocarburos ligeros, incluido cualquier alcano más ligero y olefinas sin reaccionar contenidas en el corte de C₅, se pueden condensar en el sistema superior 16 y recuperarse en la corriente de los residuos de la parte superior 20 o reciclarse como reflujo a la parte de arriba del reactor de columna de destilación 12.

Se puede alimentar etanol al reactor de columna de destilación 12 junto con la corriente de hidrocarburos 10, o se puede alimentar a una ubicación distinta en el reactor de columna de destilación 12, incluidas las etapas encima o debajo del punto de alimentación de la corriente de alimentación de hidrocarburos 10. Debido a los azeotropos que se pueden formar entre el etanol y los distintos hidrocarburos, así como también a las condiciones operativas seleccionadas, puede estar presente etanol tanto en la corriente de residuos del fondo 18 y en la corriente de residuos de la parte superior 20.

De modo similar, el sistema reactor de columna de destilación 25, ilustrado en la Figura 2, puede también emplearse para producir éteres amil élicos terciarios. También se pueden hacer descripciones similares para cortes de C₄ y C₆ específicos, o para diversas mezclas de hidrocarburos, incluidas mezclas de C₄ y C₅, mezclas de C₅ y C₆, y mezclas de C₄ a C₇, y mezclas de C₅ a C₇, por nombrar algunas.

Operación de los sistemas reactores de columna de destilación

Como se describió anteriormente, los sistemas reactores de columna de destilación se pueden operar en un modo tal que los nitrilos se empujan hacia abajo de la columna y salen con los residuos del fondo más pesados. Los solicitantes han descubierto que, dependiendo del alcohol C₂ a C₆ específico o de una mezcla de alcoholes utilizada y de los azeotropos formados, los nitrilos se pueden empujar hacia abajo de la columna manteniendo un perfil de concentración de alcohol seleccionado en el sistema reactor de columna de destilación.

Por ejemplo, los solicitantes han descubierto que los nitrilos están en una alta concentración a un corte más ligero que el azeotropo de etanol / éter amílico. Para la eterificación de mezclas que contienen principalmente C₅, los nitrilos se pueden empujar hacia abajo de la columna manteniendo un perfil de concentración de etanol seleccionado en el sistema reactor de columna de destilación. Por lo tanto, para empujar los nitrilos hacia abajo de la columna, y para minimizar o evitar que los nitrilos se pongan en contacto con el catalizador, el etanol se puede mantener a una concentración máxima a un punto inferior al de la zona que contiene el catalizador (o inferior a la alimentación de arrastre lateral al reactor que contiene el catalizador). En algunas realizaciones, el etanol se puede mantener a una concentración máxima en un punto inferior al de la ubicación de la alimentación. En otras realizaciones, el etanol puede estar a una concentración máxima en los residuos del fondo. Incluso en otras realizaciones, la concentración de etanol puede aumentar de una bandeja superior hasta un punto inferior al de la zona que contiene el catalizador (o inferior al arrastre lateral que alimenta el reactor que contiene el catalizador). En otras realizaciones, la concentración de etanol puede aumentar de una bandeja superior hasta un punto inferior a la ubicación de la alimentación.

De modo similar, se pueden emplear otras mezclas de alcohol / hidrocarburos, en donde un perfil de alcohol seleccionado puede minimizar o evitar el contacto de los nitrilos con el catalizador. El perfil de alcohol seleccionado puede estar limitado no obstante, por el peso molecular de los reaccionantes, el alcohol y la isoolefina, ya que se requiere una concentración suficiente de cada uno en la zona del catalizador para obtener la reacción deseada.

En algunas realizaciones, la eterificación se puede efectuar de modo tal que la zona de reacción de eterificación esté sustancialmente libre de propionitrilo. Sustancialmente libre, tal como se emplea en este documento, indica que menos de 25 por ciento del propionitrilo en la alimentación entra en contacto con el catalizador en la zona de reacción de eterificación. En otras realizaciones, la eterificación se puede efectuar de modo tal que menos de 2 ppm de propionitrilo en la alimentación contacte la zona de reacción de eterificación; menos de 1 ppm en otras realizaciones; menos de 0,5 ppm en otras realizaciones; y menos de 0,1 ppm incluso en otras realizaciones. En algunas realizaciones, la eterificación se puede efectuar de modo tal que el propionitrilo no se ponga en contacto con la zona de reacción de eterificación a concentraciones detectables.

Otros procedimientos

La operación de un sistema de reacción de destilación catalítica como el descrito anteriormente se puede combinar con otros sistemas. En algunas realizaciones, los productos de los residuos del fondo de la columna de destilación pueden someterse a separaciones subsiguientes, tal como para recuperar el éter o cualquier alcohol residual, por ejemplo. En otras realizaciones, el producto del fondo, incluido el éter, se pueden utilizar como un aditivo de gasolina, en donde, por ejemplo, la concentración de nitrilos y otros compuestos que contienen nitrógeno en el producto de los fondos o en la mezcla de gasolina sea inferior a los límites establecidos para compuestos que contienen nitrógeno en gasolina. En otras realizaciones, el producto de la parte superior de la columna de destilación

puede someterse a separaciones subsiguientes, tal como para recuperar cualquier alcohol sin reacción de los hidrocarburos. En diversas realizaciones, el alcohol y/o los hidrocarburos recuperados en cualquiera de estos procedimientos de separación se pueden reciclar al sistema reactor de columna de destilación para procesamiento adicional.

5 En otras realizaciones, la alimentación puede someterse a etapas de procesamiento antes de ingresar en el sistema reactor de destilación catalítica. Los sistemas anteriormente descritos para eliminar nitrilos de los materiales de alimentación hidrocarbonados, incluidos lavado, extracción de disolvente, uso de lechos protectores y otros procedimientos, se pueden utilizar para eliminar por lo menos una porción de los nitrilos antes de la alimentación del material de alimentación de hidrocarburos al sistema reactor de destilación catalítica. De este modo, la operación de los procedimientos de eterificación existentes se puede mejorar de acuerdo con realizaciones descritas en este documento, mejorando la vida del catalizador y las operaciones de la columna, y la cantidad de nitrilos que ingresan en el sistema de destilación catalítica se puede reducir, al menos parcialmente.

15 En algunas realizaciones, las alimentaciones de hidrocarburo y alcohol pueden pasarse inicialmente por un reactor de eterificación de lecho fijo, convirtiendo por lo menos una porción de la alimentación en éteres. El efluente del reactor puede luego enviarse a un sistema reactor de destilación catalítica para procesamiento adicional, en donde el sistema reactor de destilación catalítica se opera en un modo que protege el catalizador de eterificación de los contaminantes de nitrilo, como se describió precedentemente. El reactor de lecho fijo puede ser un reactor monofásico, tal como un reactor de fase de líquido o vapor, un reactor de punto de ebullición de lecho fijo o una de sus combinaciones.

20 En otras realizaciones, se puede añadir etanol o etanol adicional al sistema reactor de columna de destilación en una ubicación encima de aquella de la alimentación del hidrocarburo. Por ejemplo, se puede añadir etanol a una o más de las partes superiores de la columna, encima de la zona del catalizador de eterificación, dentro de la zona del catalizador de eterificación o a una bandeja debajo de la zona del catalizador de eterificación y encima de la bandeja de alimentación. De este modo, la concentración de etanol hacia la parte superior de la columna se puede aumentar, proporcionando mejor fuerza propulsora para mantener al catalizador sustancialmente libre de contaminantes de nitrilo.

25 Incluso en otras realizaciones, las operaciones de la columna pueden ser tales que C_6 y compuestos más pesados en la alimentación preferencialmente se atraviesan hacia abajo de la ubicación de alimentación de los hidrocarburos. Cualquier nivel ascendente del C_6 y compuestos más pesados de la ubicación de alimentación puede elevar indeseablemente el propionitrilo y otros contaminantes de nitrilo dentro de la columna hacia la zona del catalizador de eterificación.

Ejemplos

Ejemplo 1 – Destilación Oldershaw 1

35 Se efectuó una destilación Oldershaw en una mezcla que contenía propionitrilo en C_5 , etanol y TAEE. La mezcla incluyó 25 por ciento en peso de C_5 , 25 por ciento en peso de etanol, 50 por ciento en peso de TAEE y 50 ppm de propionitrilo. La destilación Oldershaw se efectuó usando una columna empaquetada a presión atmosférica, tomando 10 cortes de volumen equivalente. Los resultados de la destilación se ilustran en la Figura 3.

Ejemplo 2 – Destilación Oldershaw 2

40 Se efectuó una destilación Oldershaw en una mezcla que contenía propionitrilo en C_5 , etanol y TAEE. La mezcla incluía 50 por ciento en peso de C_5 , 40 por ciento en peso de etanol, 10 por ciento en peso de TAEE y 90 ppm de propionitrilo. La destilación Oldershaw se efectuó usando una columna empaquetada a presión atmosférica, tomando 10 cortes de volumen equivalente. Los resultados de la destilación se ilustran en la Figura 4.

45 Los resultados de las dos destilaciones Oldershaw descritas anteriormente indican que la concentración más alta de propionitrilo pareció simplemente más ligera que el azeotropo de etanol / TAEE. En la destilación Oldershaw 1, Figura 3, la concentración de propionitrilo fue la mayor en el corte 4, y también está presente en los cortes 1-3 y 5-6 en un grado menor. En la destilación Oldershaw 2, Figura 4, la concentración de propionitrilo fue la mayor en el corte 6, con concentración mínima en los cortes 1-4.

50 En comparación con los procedimientos de la técnica anterior, tal como se describe en las patentes de Estados Unidos núm. 5.292.993 y 5.446.231, la destilación azeotrópica de metanol tiene una dinámica fundamentalmente distinta que las destilaciones descritas que usan etanol. En la destilación azeotrópica con metanol, el propionitrilo es empujado hacia abajo de la columna. En contraste, la destilación que usa etanol produce la elevación del propionitrilo hasta un punto en la columna encima de aquel del azeotropo etanol / TAEE. Por consiguiente, el perfil de concentración de etanol en la columna puede ser una importante variable para controlar el perfil de concentración del propionitrilo en la columna.

55

Ejemplo 3 – Destilación catalítica continua

Se utilizó un reactor de destilación catalítica para demostrar la producción de TAE con FCC C₅ y etanol. La alimentación fue una mezcla principalmente de parafinas y olefinas de C₅ de nafta de FCC, a la que se le añadió etanol, que contenía 17% en peso de isoamilenos (IA), una pequeña cantidad de compuestos C₆ (hasta un bajo porcentaje en peso) y aproximadamente 20 ppm de propionitrilo. La columna tenía 33,53 m (110 pies) de alto, con el catalizador ubicado entre 18,29 m (60 pies) y 30,48 m (100 pies), y el punto de alimentación ubicado a 13,72 m (45 pies). La alimentación que contenía isoamilenos se alimentó a un reactor de punto de ebullición de lecho fijo. El efluente del reactor luego procedió a la sección de separación de una columna de destilación catalítica. El reactor de lecho fluido contenía aproximadamente 19,05 kg (42 lbs.) de catalizador de eterificación Rohm and Haas A35. La columna de destilación catalítica contenía 10,97 m (36 pies) de módulos CD (un empaquetado estructurado exclusivo de Catalytic Distillation Technologies) que contenía catalizador de eterificación Rohm and Haas A35. Los restantes 13,41 m (44 pies) de la columna de destilación catalítica contenían 1,59 cm (5/8 pulgadas) de anillos Pall. La temperatura de entrada al reactor primario fue de 48,89°C (120°F). La columna de destilación catalítica operó entre 0,28 MPa (40 psig) y 0,41 MPa (60 psig). El flujo de alimentación osciló entre 0 kg/h (0 lb/h) y 49,89 kg/h (110 lb/h). El reflujo osciló entre 45,36 kg/h (100 lb/h) y 90,72 kg/h (200 lb/h). La conversión total al isoamileno osciló entre 65 y 98%. La relación molar de etanol a isoamileno varió entre 1 y 2,5. Durante la operación de la columna, se tomaron muestras de líquido a diversas alturas de la columna.

En la Figura 5, se presenta una imagen de las operaciones de destilación catalítica continua, que ilustra las condiciones después de 141 horas de operación continua. Como se ilustró en la Figura 5, mantener un perfil de etanol tal que la concentración de etanol sea la mayor debajo del punto de alimentación produce que el propionitrilo salga de la parte inferior de la columna. Además, la concentración de propionitrilo es sustancialmente insignificante encima de la ubicación de la alimentación. La concentración insignificante de propionitrilo encima de la ubicación de alimentación se puede atribuir a la concentración cada vez mayor de etanol de la parte superior de la columna hasta un punto debajo de la ubicación de la alimentación, ayudando a arrastrar el propionitrilo hacia la parte inferior de la columna.

Las observaciones adicionales efectuadas durante las operaciones de la columna (Ejemplo 3) indicaron que una inyección secundaria de etanol puede ser beneficiosa para dirigir el propionitrilo hacia abajo en la columna. Esto aumenta la concentración de etanol en la porción superior de la columna, impulsando más el propionitrilo hacia la dirección deseada dentro de la columna. Adicionalmente, es beneficioso operar la columna de modo tal que el C₆ y compuestos más pesados en la alimentación se dirijan más hacia abajo que hacia arriba en la columna, minimizando así la “elevación” que el propionitrilo puede encontrar en la alimentación.

Ventajosamente, las realizaciones descritas en este documento pueden proveer un procedimiento de eterificación que puede minimizar o eliminar el contacto de propionitrilo con un catalizador de eterificación, manteniendo un perfil de concentración de alcohol seleccionado en el sistema reactor de columna de destilación. Los solicitantes han descubierto que, contrariamente a la técnica anterior, se puede usar etanol en las reacciones de eterificación, y el propionitrilo se puede empujar hacia la parte inferior de la columna, anulando o reduciendo así la necesidad de pretratamiento de la alimentación para eliminar o hacer reaccionar los nitrilos de la mezcla de alimentación hidrocarbonada. Manteniendo un perfil de concentración de alcohol seleccionado en el reactor de la columna de destilación, puede ser posible minimizar la cantidad de piezas, debido a una menor necesidad de pretratamiento de la alimentación y otros procedimientos de separación, lo cual puede simplificar el procedimiento de eterificación y reducir el coste de capital.

Asimismo, dado que se ha demostrado en la técnica anterior que el propionitrilo u otros contaminantes pueden pasar por lechos protectores y lavado con agua, las realizaciones descritas en este documento se pueden usar para mejorar los procedimientos existentes, minimizar ventajosamente el contacto de los contaminantes remanentes después del pretratamiento, incluido propionitrilo, con catalizadores de eterificación. Por ejemplo, mientras que los procedimientos existentes pueden haber sido limitados a la producción de éteres metílicos, operando a un perfil de concentración de alcohol seleccionado, los procedimientos existentes pueden ahora producir éteres etílicos sin desactivación importante del catalizador de eterificación debido al propionitrilo.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la producción de éteres terciarios, en donde el procedimiento comprende:
- 5 alimentar una corriente de hidrocarburos (10) que comprende isoolefinas y propionitrilo a un sistema reactor de columna de destilación (5, 25) que contiene por lo menos una zona de reacción de eterificación (14, 36) que contiene un catalizador de eterificación;
- alimentar un monoalcohol de C₂ a C₆ o una mezcla de este al sistema reactor de columna de destilación (5, 25); concurrentemente en el sistema reactor de columna de destilación (5, 25):
- someter a reacción una porción de las isoolefinas con una porción de los alcoholes para formar un éter terciario; y
- separar el éter terciario de las isoolefinas sin reaccionar;
- 10 retirar el éter terciario y el propionitrilo del sistema reactor de columna de destilación (5, 25) como residuos del fondo (18);
- retirar las isoolefinas sin reaccionar del sistema reactor de columna de destilación (5, 25) como residuos de la parte superior (20); y
- 15 mantener un perfil de concentración de alcohol seleccionado en el sistema reactor de columna de destilación (5, 25) de modo tal que menos de 25 por ciento del propionitrilo en la alimentación entre en contacto con el catalizador de eterificación en la zona de reacción de eterificación (14, 36).
2. El procedimiento según la reivindicación 1, en donde la corriente de hidrocarburos (10) se alimenta al reactor de columna de destilación (12, 32) en un punto debajo de la zona de reacción de eterificación (14, 36).
3. El procedimiento según la reivindicación 2, en donde las isoolefinas son isoolefinas C₅, el monoalcohol es etanol y el éter terciario formado es éter amil etílico terciario.
- 20 4. El procedimiento según una cualquiera de la reivindicación 1, en donde la operación comprende operar el sistema reactor de columna de destilación (5, 25) de modo tal que menos de 2 ppm de propionitrilo en la corriente de hidrocarburos (10) se ponga en contacto con la zona de reacción de eterificación (14, 36).
5. El procedimiento según una cualquiera de la reivindicación 1, en donde la operación comprende operar el sistema reactor de columna de destilación (5, 25) de modo tal que menos de 1 ppm de propionitrilo en la corriente de hidrocarburos (10) se ponga en contacto con la zona de reacción de eterificación (14, 36).
- 25 6. El procedimiento según una cualquiera de la reivindicación 1, en donde el sistema reactor de columna de destilación (25) comprende una columna de destilación (32) que tiene un arrastre lateral de líquido (34) que alimenta un reactor de eterificación (36), en donde el producto (38) del reactor de eterificación (36) retorna a la columna de destilación (32).
- 30 7. El procedimiento según una cualquiera de la reivindicación 1, en donde la operación comprende mantener una concentración de alcohol a un máximo en una ubicación entre la zona de reacción de eterificación (14, 36) y los residuos de la parte inferior (18).
8. El procedimiento según la reivindicación 6, en donde operar comprende además mantener una concentración decreciente de alcohol desde la ubicación de concentración máxima hasta la parte superior (20) de la columna (12, 32).
- 35 9. El procedimiento según la reivindicación 1, en donde la corriente de hidrocarburos (10) comprende hidrocarburos C₄ a C₇ de una unidad FCC.
10. El procedimiento según la reivindicación 8, en donde la corriente de hidrocarburos (10) comprende hidrocarburos C₅ a C₆ de una unidad FCC.
- 40 11. El procedimiento según la reivindicación 1, en donde la corriente de hidrocarburos (10) comprende por lo menos 5 ppm de propionitrilo.
12. El procedimiento según la reivindicación 10, en donde la corriente de hidrocarburos (10) comprende por lo menos 20 ppm de propionitrilo.
- 45 13. El procedimiento según la reivindicación 1, en donde los residuos del fondo (18) comprenden además alcohol sin reaccionar, en donde el procedimiento comprende además separar el alcohol y el éter.
14. El procedimiento según la reivindicación 1, que además comprende añadir etanol a la columna (12, 32) en un punto encima del punto de alimentación de los hidrocarburos (10).

15. El procedimiento según la reivindicación 1, que comprende además:

hacer reaccionar una mezcla que comprende isoamilenos y etanol en un reactor de lecho fijo; recuperar un efluente del reactor de lecho fijo para uso como la corriente de hidrocarburos (10) que comprende isoolefinas y propionitrilo.

Figura 1

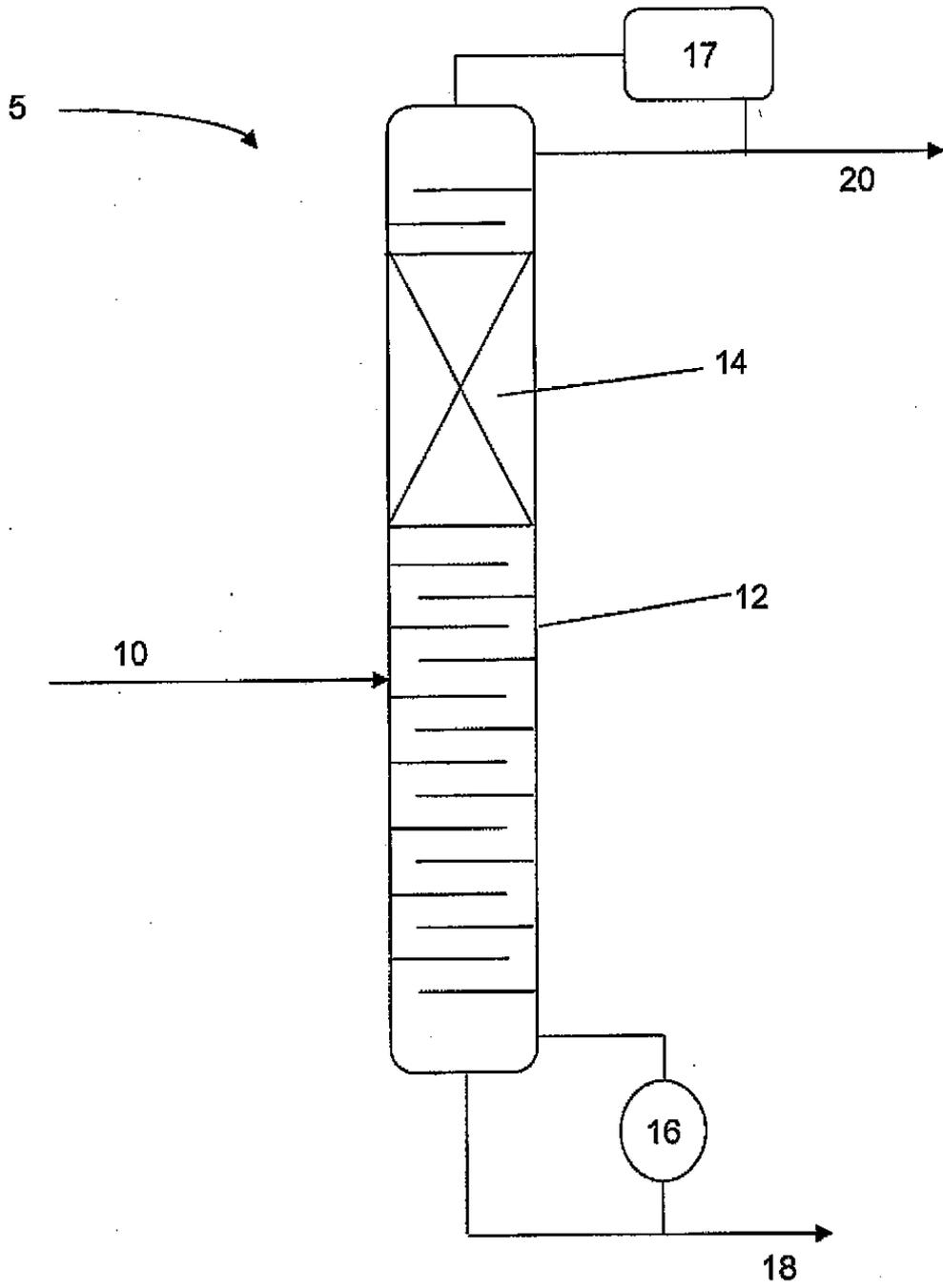


Figura 2

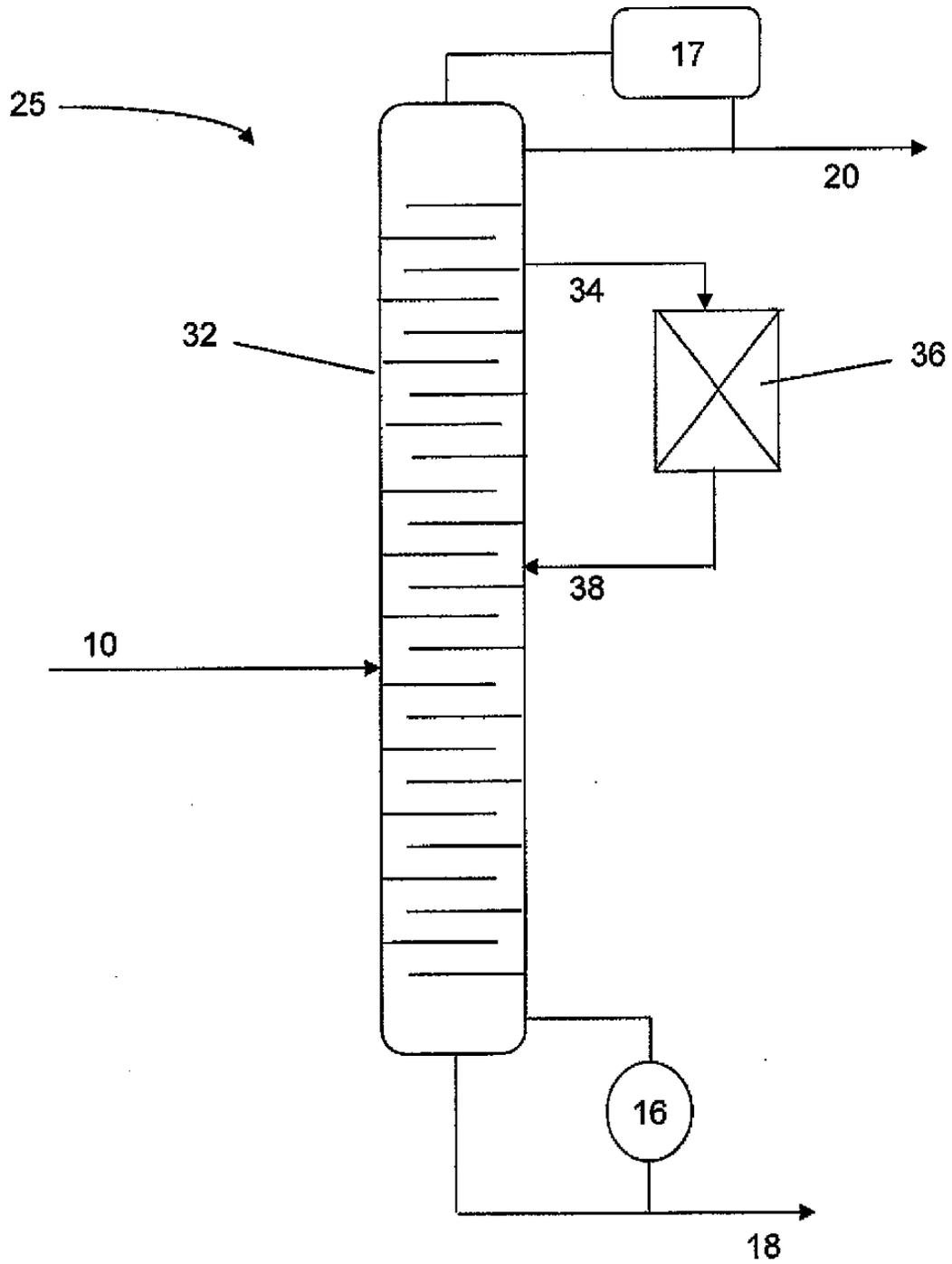


Figura 3

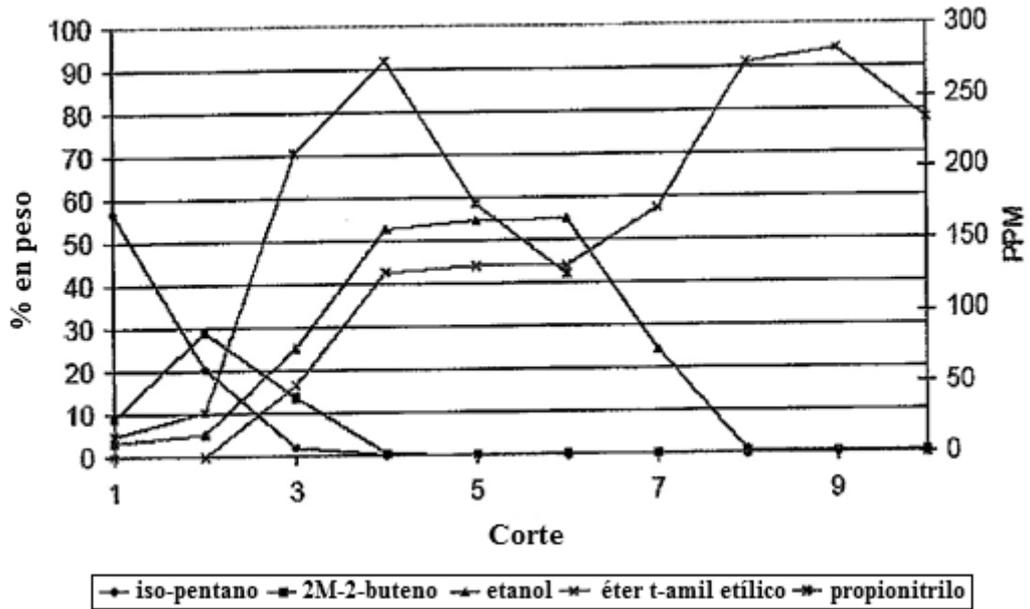


Figura 4

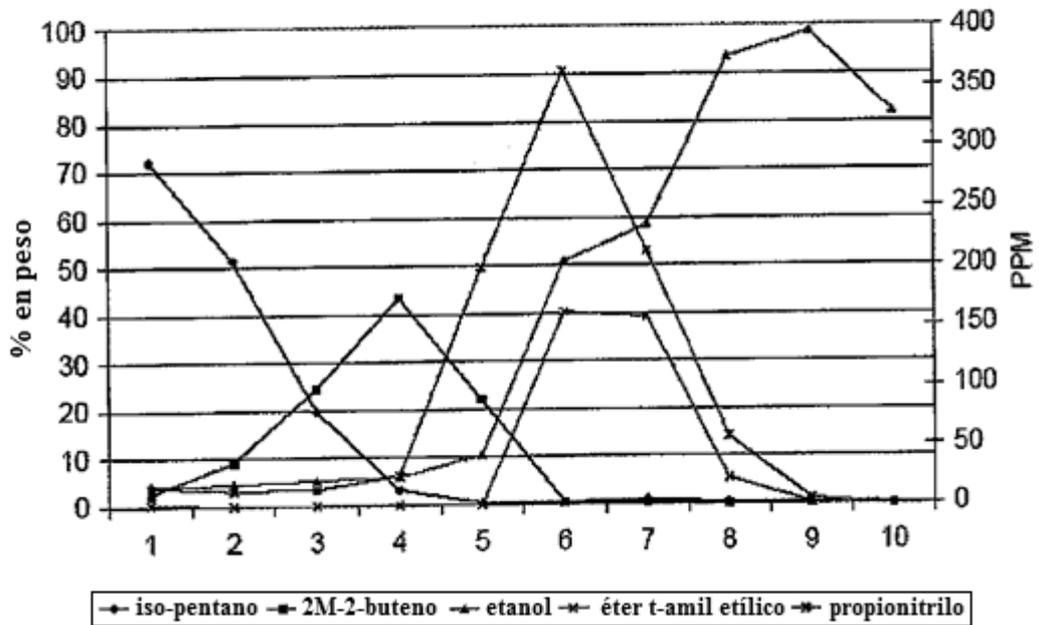


Figura 5

